

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-214071

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C02F 1/58

C02F 1/28

C02F 1/28

(21)Application number : 06-010755

(71)Applicant : SANWA YUKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 02.02.1994

(72)Inventor : ISHIKAWA TOSHIKI

## (54) TREATMENT OF WASTE WATER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily separate and remove a polymerized matter and to enable a long time recycle use as a washing water in a waste water containing a impregnation liq. consisting essentially of an acrylic ester monomer and/or a methacrylic ester monomer.

CONSTITUTION: In a method in which a peroxide catalyst or other free radical catalyst is added to the waste water containing the impregnation liq. consisting essentially of  $\geq 1$  kind acrylic ester monomer and/or methacrylic ester monomer and the liq. is heated, and the acrylic ester monomer and/or methacrylic ester monomer incorporated in the waste water is polymerized, and an obtained polymerized matter is removed, and an adsorbent such as an activated carbon is added at the time of polymerization.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-214071

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	1/58	Z A B A		
	1/28	E		
		Z A B D		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-10755

(22) 出願日 平成6年(1994)2月2日

(71) 出願人 591089855

三和油化工業株式会社

愛知県刈谷市一里山町東石根36番地3

(72) 発明者 石川 俊樹

愛知県豊明市二村台3-5 豊明団地37棟  
206号

(74) 代理人 弁理士 三宅 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 廃水処理方法

(57) 【要約】

【目的】 アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む廃水において、そのモノマーの重合物を容易に分離、除去し、洗浄水として長期間リサイクル使用できるようにする。

【構成】 1種以上のアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む廃水に、過酸化触媒あるいは他のフリーラジカル触媒を添加して加熱し、廃水中に含まれているアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを重合させ生成した重合物を除去する方法において、活性炭等の吸着剤を重合時に加えるようにしたことを特徴とする廃水処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 種以上のアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む廃水に、過酸化触媒あるいは他のフリーラジカル触媒を添加して加熱し、廃水中に含まれているアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを重合させ生成した重合物を除去する方法において、活性炭等の吸着剤を重合時に加えるようにしたことを特徴とする廃水処理方法。

【請求項 2】 廃水中に含まれるモノマーに対して、0.1%ないし15%の活性炭等の吸着剤を加えることを特徴とする請求項 1 記載の廃水処理方法。

【請求項 3】 廃水中に含まれるモノマーに対し、0.1～0.5%の活性炭等の吸着剤を加えることを特徴とする請求項 1 記載の廃水処理方法。

【請求項 4】 過酸化触媒が過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイルのうち少なくとも 1 つであり、他のフリーラジカル触媒がアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)又はアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)のうち少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 又は 2 又は 3 記載の廃水処理方法。

【請求項 5】 吸着剤が活性炭、活性白土、ケイソウ土、粉末シリカのうち少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 又は 2 又は 3 又は 4 記載の廃水処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む洗浄廃水の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】 金属焼結体、鋳造品、木材等の多孔質物質の細孔を封止する目的で使用されている含浸液は、1 種以上のアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分として界面活性剤(乳化剤)等を含有している。この含浸液を鋳造品等の細孔に封入する際、鋳造品の表面に付着した過剰の含浸液を水で洗浄・除去する。

【0003】 この洗浄水は、通常循環使用されているが含浸液含量が増加していくため、洗浄水として使用不可能となった時点で廃水として廃棄されており、廃棄のための費用が発生する。このため廃水処理費用の低減を主目的として廃水中のモノマーを重合物として除去する廃水処理が行われている。

【0004】 一般に含浸液洗浄水に過酸化触媒あるいは他のフリーラジカル触媒を加え、加熱して廃水中に含まれるモノマーを重合させるが、モノマー及び、又は界面

活性剤の種類・含有量によって生成する重合物の粒径が変動し、ろ過等による固液分離が困難となる場合がしばしば発生する。

【0005】 又、生成した重合物は著しい粘着性を持つものが多く、処理槽の槽壁、攪拌機、加熱コイル、配管、ろ過機等に重合物が付着して、それを除去するのに多大な労力を必要とする。又、この方法では、一般に界面活性剤の除去は困難であり、その上親水性のモノマーを多量に含有する場合、水溶性の重合物が生成してろ液中に溶解し廃水処理の効果を著しく低下させる。

## 【0006】

【問題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意検討の結果、廃水中に含有されるアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを過酸化触媒、あるいは他のフリーラジカル触媒を加え、加熱して重合させる際に活性炭等の吸着剤を添加することによって重合物の粒径を固液分離が容易な大きさにコントロールできることに着目して本発明を完成したもので、第 1 の発明は 1 種以上のアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む廃水に、過酸化触媒あるいは他のフリーラジカル触媒を添加して加熱し、廃水中に含まれているアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを重合させ生成した重合物を除去する方法において、活性炭等の吸着剤を重合時に加えるようにしたことを特徴とするものである。

【0007】 第 2 の発明は、上記第 1 の発明において、廃水中に含まれるモノマーに対して、0.1%ないし15%の活性炭等の吸着剤を加えることを特徴とするものである。

【0008】 第 3 の発明は、上記第 1 の発明において、廃水中に含まれるモノマーに対し、0.1～0.5%の活性炭等の吸着剤を加えることを特徴とするものである。第 4 の発明は、上記第 1 又は第 2 又は第 3 の発明において、過酸化触媒が過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイルのうち少なくとも 1 つであり、他のフリーラジカル触媒がアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)又はアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)のうち少なくとも 1 つであることを特徴とするものである。

【0009】 第 5 の発明は、上記第 1 又は第 2 又は第 3 又は第 4 の発明において、吸着剤が活性炭、活性白土、ケイソウ土、粉末シリカのうち少なくとも 1 つであることを特徴とするものである。

## 【0010】

【実施例】 次に本発明の廃水処理方法を実施する装置について図 1 により説明する。1 はアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを主成分とする含浸液を含む洗浄後の水、すなわち洗浄廃水を

貯蔵する貯蔵槽で、この貯蔵槽1内の洗浄廃水は加熱槽2に送られるようになっている。

【0011】加熱槽2はスチーム等の加熱器2aを備え、該槽2内に送られた洗浄廃水を所定温度（例えば70℃）に加熱するようになっている。3は反応槽で、上記加熱された洗浄廃水を該反応槽3内に送り、この槽3内において、触媒、吸着剤等を混入して攪拌機3aで攪拌し、重合反応させ、上記モノマーを分離容易な重合物（固形物）とする。

【0012】上記のように混入する触媒、吸着剤等は、図に示すように夫々独立した槽4～8に貯蔵されている。4は触媒槽で、過硫酸ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル等の重合させるために必要な触媒が貯蔵されている。

【0013】5は吸着剤槽で、粉末活性炭等のような吸着剤を水に分散させて貯蔵されている。6は鉄或いはアルミニウム系無機凝集剤を貯蔵した槽である。7は中和剤槽で、水酸化ナトリウムからなる中和剤が貯蔵されている。該水酸化ナトリウムを混入するのは、重合によって上記触媒が分解して洗浄廃水のpHが酸性になる場合があるため、これを中和するために混入するものである。

【0014】8は高分子凝集剤が貯蔵された槽で、この高分子凝集剤を混入するのは、上記触媒で固体化出来なかった水に分散している小さいものの固形物を大きくする（フロック化）するためのものである。

【0015】尚、上記各剤の混入量及び混入順序は、処理しようとする洗浄廃水の質等により所定に設定するものである。次に、上記のように反応槽3内で重合反応が終了した廃水を冷却槽9に送る。この冷却槽9は、冷却器9aを備えており、上記重合反応後の廃水を所定温度に冷却する。

【0016】10は脱水機で、上記冷却した廃水を該脱水機10に導入し、該脱水機10により廃水を液体と固体とに分離して廃水をろ過し、固体の水分をできる限り絞り取る。

【0017】11は上記のようにろ過された水を貯溜する槽である。12は第1フィルタ部、13は第2フィルタ部で、上記槽11内の水を、これら両フィルタ部12、13に通過させ、第1フィルタ部12で1～5μmの固形分を取り、第2フィルタ部13で0.45～0.1μmの固形分、ゴミ及び分子量1000以上の有機物を取る。

【0018】次で、一坦槽14に貯溜し、次でその水を、分子膜からなる第3フィルタ部15に通過させ、水内のMg、Fe、塩素等のイオンを取る。そして、上記のように処理された水を貯蔵槽16に貯蔵し、これを再度洗浄水として利用する。

【0019】尚、上記の処理において、活性炭等の吸着剤は、廃水中に含まれるモノマーに対して0.1%ない

し15%が適量であるが、より望ましくは0.1～0.5%が、より一層固液分離効果が良い。

【0020】図中、Pはポンプを示す。以上のように、廃水中に含有されるアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを過酸化触媒、あるいは他のフリーラジカル触媒を加え、加熱して重合させる際に活性炭等の吸着剤を添加することによって重合物の粒径を固液分離が容易な大きさにコントロールすることができた。

【0021】これにより、重合物をろ過により除去する際のろ過時間を10分の1以下に短縮することが出来た。又、吸着剤の添加は重合物の粘着性を低下させ、処理槽設備、攪拌機、加熱コイル、配管、ろ過機等に付着する重合物の量を著しく低下させることが可能となり又付着した重合物も容易に除去することができた。

【0022】これにより設備の清掃回数、及び清掃時間を大巾に減少できた。本発明において、アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを重合させる為に用いる触媒の代表例としては過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、アゾビス（2,4-ソメタルバレロニトリル）を挙示できる。

又、吸着剤としては粉末活性炭、活性白土、ケイソウ土、粉末イオウ、粉末シリカを挙示できるが最も好ましいものは粉末活性炭である。

【0023】更に本発明において重合物のろ別が容易になるのみでなく、吸着剤を添加することにより除去が困難だったヒドロキシエチルメタクリレート等の親水性モノマー及び界面活性剤の大部分を同時に除去することが可能となり、ろ液のCOD値を著しく低下させることができた。このため、ろ液はpHの調整のみで再び洗浄水として再利用することが可能となり、用水使用量の低減による原価低減も可能となった。

【0024】次に本発明をピーカーを用いて実験的に行った実施例について更に詳述する。但し、下述の実施例は本発明をなんら制限するものではない。

#### 実施例1

ヒドロキシエチルメタクリレート（70部）、トリエチレングリコールジメタクリレート（10部）、ドデシルメタクリレート（10部）、ポリオキシエチレンラウレート（3部）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（0.3部）、ハイドロキノシン（0.04部）からなる含浸液5%を含有する水1リットルをピーカーに入れ、過硫酸アンモニウム10gと活性炭粉末10gを加え攪拌しながら水浴中で70℃に90分間加熱し、モノマーを重合させた後、ブフナー漏斗を用いNo.6のろ紙を通し、圧力20mmHgで減圧ろ過した。

【0025】生成した重合物の状態は活性炭を核とした粒径2mmの粒状物で、ろ過は1分間で完了し、そのろ

液のCOD値は2,000mg/リットルであった。  
又、ビーカー壁、攪拌棒に重合物は殆ど付着しなかった。同様の試験を活性炭を加えずに行った場合、重合物は粘着性をもった水アメの様な状態となり、減圧ろ過した際、すぐに目詰まりを起こしてろ過に10分以上を要し、そのろ液のCOD値は9,000mg/リットルであった。又、ビーカー壁、攪拌棒に付着した重合物は洗浄が困難であった。

#### 実施例2

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸カリウム10gと活性炭粉末10gを加える。

【0026】その後の処理は実施例1と同様である。

#### 実施例3

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸ナトリウム10gと活性炭粉末10gを加える。

【0027】その後の処理は実施例1ないし2と同様である。

#### 実施例4

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、35%過酸化水素20gと活性炭粉末10gを加える。

【0028】その後の処理は、実施例1ないし3と同様である。

#### 実施例5

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、50%過酸化ベンゾイル10gと活性炭粉末10gを加える。

【0029】その後の処理は、実施例1ないし4と同様である。

#### 実施例6

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、アゾビスイソプロチロニル10gと活性炭粉末10gを加える。

【0030】その後の処理は実施例1ないし5と同様である。

#### 実施例7

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、アゾビス(2-メチルプロチロニル)10gと活性炭粉末10gを加える。

【0031】その後の処理は、実施例1ないし6と同様である。

#### 実施例8

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gと活性炭粉末10gを加える。

【0032】その後の処理は、実施例1ないし7と同様である。

#### 実施例9

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸アンモニウム10gと活性白土10gを加える。

【0033】その後の処理は、実施例1ないし8と同様である。

#### 実施例10

実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸アンモニウム10gと粉末シリカ10gを加える。

【0034】その後の処理は、実施例1ないし9と同様である。

#### 実施例11

20 実施例1と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸アンモニウム10gとケイソウ土10gを加える。

【0035】その後の処理は、実施例1ないし10と同様である。

#### 実施例12

ヒドロキシエチルメタクリレート(10部)、トリエチレングリコールジメタクリレート(10部)、ドデシルメタクリレート(70部)、ポリオキシエチレンラウレート(3部)、AIBN(0.3部)、ハイドロキノン(0.04部)からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸アンモニウム10gと活性炭粉末10gを加える。

【0036】その後の処理は、実施例1ないし11と同様である。

#### 実施例13

実施例12と同様の配合からなる含浸液5%を含有する水1リットルをビーカーに入れ、過硫酸カリウム10gと活性炭粉末10gを加える。

【0037】その後の処理は、実施例1ないし12と同様である。上記実施例1~13において、吸着剤を添加した場合と無添加の場合との比較を表1に示す。

【0038】

【表1】

	吸着剤	ろ液COD	ろ過時間	※1 重合物の状態	※2 装置への重合物の付着状態
実施例 1	活性炭	2,000mg/l	1分	○	○
実施例 2	活性炭	2,000mg/l	1分	○	○
実施例 3	活性炭	2,500mg/l	1分	○	○
実施例 4	活性炭	3,500mg/l	2分	○	○
実施例 5	活性炭	3,500mg/l	2分	○	○
実施例 6	活性炭	3,000mg/l	1分	○	○
実施例 7	活性炭	3,000mg/l	1.5分	○	○
実施例 8	活性炭	3,000mg/l	1.5分	○	○
実施例 9	活性白土	2,000mg/l	2分	○	○
実施例 10	粉末シリカ	2,500mg/l	2分	○	○
実施例 11	ケイソウ土	2,000mg/l	2分	○	○
実施例 12	活性炭	2,000mg/l	1分	○	○
実施例 13	活性炭	2,000mg/l	1分	○	○
比較例 1	無添加	9,000mg/l	20分	×	×
比較例 2	無添加	10,000mg/l	17分	×	×
比較例 3	無添加	10,000mg/l	18分	△	×
比較例 4	無添加	11,000mg/l	21分	×	×
比較例 5	無添加	12,500mg/l	19分	×	×
比較例 6	無添加	10,000mg/l	25分	×	×
比較例 7	無添加	15,000mg/l	23分	×	×
比較例 8	無添加	14,500mg/l	24分	×	×
比較例 9	無添加	10,000mg/l	18分	×	×
比較例 10	無添加	10,000mg/l	16分	×	×
比較例 11	無添加	10,000mg/l	21分	×	×
比較例 12	無添加	10,000mg/l	20分	△	×
比較例 13	無添加	10,000mg/l	17分	△	×

※1 重合物の状態 ○：粒径も一定で容易に攪拌出来る。

△：粒径は一定でないが攪拌は出来る。

【0039】×：粒径が定まらず団子状になり、攪拌が不可能。

※2 装置への重合物の付着状態 ○：少し付着するが容易に除去出来る。

×：硬くこびりつき除去に多大な労力を要する。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、吸着剤を添加することによって重合物のろ過が容易になり、そのろ液を洗浄水として長期間リサイクルすることが可能に

なる。そのため環境保全の上からも有用である。

【0041】しかも、重合物のろ過時間の短縮を図ることができる。更に、重合物の粘着性を低下させ、処理槽等への重合物の付着量を著しく減少させることができるので、重合物の清掃回数、時間を大巾に減少し、処理に必要な労力を大巾に低下させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の廃水処理方法を実施するための1例を示す系統図。

【符号の説明】

なし

【図1】

